



(19) **SU**<sup>(11)</sup> **675 733**<sup>(13)</sup> **A1**

(51) МПК<sup>6</sup> **B 01 J 23/92**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО  
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ  
СССР

(21), (22) Заявка: 2552087/04, 07.12.1977

(46) Дата публикации: 27.01.1995

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N  
446994, кл. В 01J 11/52, 1972.

(71) Заявитель:

Институт катализа СО АН СССР,  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт нефтехимических процессов

(72) Изобретатель: Матвеев К.И.,

Городецкая Т.А., Пай З.П., Одяков  
В.Ф., Чернышкова Ф.А., Рассадина  
Л.И., Гвоздовский Г.Н., Мушенко Д.В.

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В КАРБОНИЛЬНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

S U  
6 7 5 7 3 3  
A 1

S U  
6 7 5 7 3 3  
A 1



(19) **SU** <sup>(11)</sup> **675 733** <sup>(13)</sup> **A1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **B 01 J 23/92**

STATE COMMITTEE  
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2552087/04, 07.12.1977

(46) Date of publication: 27.01.1995

(71) Applicant:  
Institut kataliza SO AN SSSR,  
Vsesojuznyj nauchno-issledovatel'skij  
institut neftekhimicheskikh protsessov

(72) Inventor: Matveev K.I.,  
Gorodetskaja T.A., Paj Z.P., Odjakov  
V.F., Chernyshkova F.A., Rassadina  
L.I., Gvozдовskij G.N., Mushenko D.V.

(54) METHOD OF REGENERATION OF CATALYZER FOR OXIDIZING OLEFINS INTO CARBONYL  
COMPOSITIONS

S U  
6 7 5 7 3 3  
A 1

S U  
6 7 5 7 3 3  
A 1

Изобретение относится к способам регенерации высокоселективного катализатора для жидкофазного окисления олефинов в карбонильные соединения.

Наиболее эффективным катализатором для окисления олефинов в карбонильные соединения является катализатор, представляющий собой водный раствор солей палладия и фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты, который получают путем растворения солей палладия, например  $\text{PdSO}_4$  или  $\text{PdCl}_2$  в водном растворе фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты.

Однако способ регенерации этого катализатора в литературе не описан. В процессе длительной работы катализатор склонен выделять осадок, который состоит преимущественно из окисных соединений ванадия (до 25% ванадия) и содержит небольшую примесь палладия (до 2%). Количество выпавшего осадка тем выше, чем выше продолжительность работы катализатора. Скорость образования осадка зависит от вида олефина и содержащихся в нем примесей. Так, при окислении этилена в ацетальдегид осадки образуются медленнее, чем при окислении *n*-бутенов. При окислении *n*-бутенов, содержащих примесь аллена, скорость образования осадка возрастает еще больше. С выпадением осадка изменяется химический состав катализатора, поскольку он теряет ванадий и частично палладий. Вследствие этого падают и активность катализатора, и скорость регенерации восстановленной формы катализатора кислородом. Кроме того, накопление осадка затрудняет проведение технологического процесса, так как повышается вязкость раствора, создается опасность забивки трубопроводов, арматуры и т.д.

Целью изобретения является увеличение срока службы катализатора и восстановление его активности до первоначальной.

Указанная цель достигается настоящим способом регенерации, заключающимся в отделении образующегося осадка от катализатора фильтрованием, растворением его в гидроокиси натрия или в серной кислоте, доведении pH полученного раствора до значения pH свежего катализатора с последующим удалением выкристаллизовавшейся избыточной соли и добавлением оставшегося раствора к фильтрату основной массы.

Регенерацию катализатора осуществляют путем выделения осадка и его растворения либо в концентрированной щелочи ( $\text{NaOH}$ ), либо в достаточно концентрированной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). pH раствора, полученного после растворения осадка, доводят до значения, которое имел исходный катализатор, после чего из раствора выкристаллизовывают и удаляют часть  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (и/или  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Оставшийся раствор, содержащий ванадий, присоединяют к основной массе катализатора, после чего объем катализаторного раствора доводят до исходного значения.

Тот или иной способ растворения осадка катализатора применяют в зависимости от природы окисляемого олефина. В случае окисления высших олефинов в кетоны,

например *n*-бутенов в метилэтилкетон, осадки могут удерживать адсорбированные высшие углеводороды и поэтому оказываются менее гидрофильными; их целесообразнее растворять в щелочи. При окислении низших олефинов, например этилена в ацетальдегид, осадки гидрофильны и легче растворяются в кислоте.

**Пример 1.** Катализатор, содержащий 0,2 моль/л фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты, 0,0065 моль/л  $\text{PdCl}_2$  и имеющий pH = 1, проработал в процессе окисления *n*-бутенов в метилэтилкетон (МЭК) 300 ч. За это время 150 мл катализатора выделили 16 г осадка. Производительность катализатора снизилась с 11-12 г МЭК/л катализатора за проход (начальная производительность до 7-9 г МЭК/л катализатора за проход), содержание палладия снизилось с 0,0065 до 0,0046 моль/л.

Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и переносят в стакан. Промывные воды соединяют с фильтратом. Затем к осадку медленно на холоде при перемешивании добавляют по каплям 40%-ный раствор  $\text{NaOH}$  до полного растворения осадка. Для растворения 16 г влажного осадка требуется 7,5 мл 40%-ного  $\text{NaOH}$ .

Затем в полученный синий раствор по каплям при перемешивании вводят 6,5 мл 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH = 1. Окраска раствора меняется на красно-коричневую.

Через 7 ч полученный раствор отфильтровывают от выпавших кристаллов сульфата натрия и фильтрат добавляют к катализатору, после чего доводят объем регенерированного катализатора до 150 мл. Катализатор имеет значение pH = 1, и при окислении *n*-бутенов в МЭК его производительность возвращается к исходной (11-12 г МЭК/л катализатора за проход), а содержание палладия возрастает до 0,0065 моль/л, т.е. до исходного значения.

**Пример 2.** Катализатор, содержащий 0,2 моль/л фосфорномолибденванадиевой гетерополиокислоты,  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{PdSO}_4$  и имеющий pH = 1,1, проработал 110 циклов в процессе окисления этилена в ацетальдегид (под циклом понимают однократное последовательное проведение этиленовой и кислородной реакций). За это время из катализаторного раствора выпало 1,57 г осадка.

Выделившийся осадок отфильтровывают, переносят в стакан, добавляют 50 мл дистиллированной воды и вводят по каплям при нагревании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH = 0,1. При введении 8,6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) осадок растворяется с образованием оранжево-бурого раствора. После охлаждения pH этого раствора доводят до 1,1 введением 23,2 мл 20%-ного  $\text{NaOH}$ , а затем упаривают этот раствор до 10 мл.

Через 7 ч отфильтровывают выпавшие кристаллы сульфата натрия, а фильтрат присоединяют к основной массе катализатора. Регенерированный катализатор имеет химический состав и каталитическую активность, которые совпадают с этими же показателями исходного катализатора.

Скорость этиленовой реакции с начальной 0,95-1,0 л/л кат-мин снижается к 110 циклу до

0,4-0,5 л/л кат·мин. После регенерации осадка скорость равна 1,0-1,1 л/л кат·мин.

**Формула изобретения:**

СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ  
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ  
ОЛЕФИНОВ В КАРБОНИЛЬНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ, представляющего собой  
водный раствор солей палладия и  
фосфорномолибденванадиевой

гетерополиокислоты, отличающийся тем, что от катализатора отфильтровывают образующийся осадок, растворяют его в гидроокиси натрия или в серной кислоте, доводят рН полученного раствора до значения рН свежего катализатора с последующим удалением выкристаллизовавшейся избыточной соли, а оставшийся раствор добавляют к фильтрату основной массы.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-4-

S U 6 7 5 7 3 3 A 1

S U 3 7 5 7 3 3 A 1